BEITRÄGE

ZUR KENNTNISS

DES

RESORCIN-OXALEÏN'S.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

PAUL LUTZ

AUS

GROTTKAU IN SCHLESIEN.

FREIBURG IN BADEN

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON H. M. POPPEN & SOHN

1884.

Seinen theuren Eltern

in dankbarer Liebe gewidmet

vom

Verfasser.

Die nachstehenden Untersuchungen wurden im Laboratorium der hiesigen Universität unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Claus ausgeführt.

Es sei mir vergönnt, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Claus, sowie Herrn Prof. Dr. Willgerodt für die mir bei meiner Arbeit in liebenswürdigster Weise ertheilte Unterstützung an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im Januar 1884.

Paul Lutz.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0180

Im Jahre 1871 wurden von A. Baeyer die sogenannten Phtaleïne entdeckt, die vielfach technisch werthvolle Farbstoffe darstellen; Dieselben entstehen bekanntlich durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid (1 Mol.) auf Phenole (2 Mol.) beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 120° C., oder mit Chlorzinn. Von diesen Verbindungen ist besonders interessant das Resorcinphtaleïn, das sogenannte Fluoresceïn, welches durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Resorcin auf 200° C. dargestellt wird, und dessen Tetrabromsubstitutionsproduct den technisch wichtigen Farbstoff Eosin darstellt.

Im Jahre 1875 wurde nun von Herrn Professor Claus und Andreae[1]) gezeigt, dass die Phenole, wie mit Phtalsäureanhydrid, so auch mit Anhydriden zweibasischer Fettsäuren, Oxalsäure, Bern-

1) Berl. Ber. 10. 1305.

steinsäure etc., Phtaleïne und Phtaline zu bilden vermögen. Und wenn auch das Anhydrid der Oxalsäure als solches bis jetzt noch nicht dargestellt werden konnte, so kann doch kein Zweifel darüber bestehen, dass bei hohem Druck und hoher Temperatur dasselbe existirt, und dass es bei der erwähnten Reaction die Verkettung von Phenolresten zu bewirken vermag.

Diese von Herrn Professor Claus angestellten Untersuchungen führten im Jahre 1875 zur Entdeckung des Resorcin-Oxaleïn's. Dasselbe wurde durch Erhitzen von gleichen Gewichtstheilen Resorcin und entwässerter Oxalsäure im zugeschmolzenen Rohr erhalten.

In trockenem Zustande stellt dies Oxaleïn ein leichtes hellrothes Pulver dar, welches sich in Alkalien leicht löst: Die alkalischen Lösungen sind je nach der Concentration mehr oder weniger braunroth bis gelb gefärbt, zeigen in starker Verdünnung eine ebenso prachtvolle, grüne Fluorescenz, wie Fluoresceïn, und lassen auf Zusatz von Säuren den Körper in hellrothen Flocken wieder fallen.

Die ersten Analysen, die von Herrn Andreae ausgeführt wurden, stimmten auf die Formel:

$$C_{13}\ H_8\ O_4;$$

Und demgemäss wurde das Oxaleïn damals als ein

Keton des Resorcin's, mit anhydrischer Sauerstoff-Bindung statt zweier Hydroxylgruppen angesprochen, dem folgendem Schema entsprechend:

$$O = C \begin{< C_6 H_3 — OH \\ > O \\ C_6 H_3 — OH. \end{<}$$

Spätere Analysen und Untersuchungen führten jedoch zu der Formel:

$$C_{20} H_{14} O_7;$$

Und als Claus und Montblit[1]) nachweisen konnten, dass bei einfachen Reactionen zwei Kohlenstoffatome leicht in der Form von Oxalsäure abgespaltet werden können, da konnte kein Zweifel mehr bestehen, dass die Bildung unseres Oxaleïns durch Umsetzung von drei Molekülen Resorcin und einem Molekül Oxalsäure vor sich geht.

Auch die späteren Untersuchungen von Claus und Lange[2]) bestätigten vollständig die Richtigkeit der Auffassung und der Benennung des Körpers als:

„Triresorcinoxaleïn"

und bewiesen auf das schlagendste, dass nach dem

1) Berl. Ber. 14, 2563.
2) ibidem, 14, 2568.

Trocknen über Schwefelsäure eine hydrische Form von der Zusammensetzung:

$$C_{20}\ H_{14}\ O_7$$

besteht, während durch Erhitzen auf 145° C. ein Molekül Wasser austritt, und dann ein Anhydrid von der Formel:

$$C_{20}\ H_{12}\ O_6$$

verbleibt.

Was nun die Constitution des Oxaleïn anbelangt, so hatte Andreae schon versucht, derselben durch Darstellung von **Acetylverbindungen** näher zu treten, da sich die Salze mit den Alkalien und alkalischen Erden wegen ihrer Unbeständigkeit und der Unmöglichkeit, sie krystallisirt oder frei von kohlensauren Salzen zu erhalten, zur weiteren Untersuchung nicht eigneten.

Andreae erhielt durch Kochen mit Essigsäureanhydrid ein Product, das er mit Zugrundlegung der von ihm angenommenen Formel (als Diresorcinketon) als ein einfach acetylirtes Derivat dieses Ketones ansprach. — Die von Andreae bei der Analyse dieser Verbindung erhaltenen Zahlen stim-

men auch im Ganzen auf die von ihm adoptirte Formel:

$$C_{15}H_{10}O_5 = C_{13}H_7O_4 . C_2H_3O;$$

aber mindestens ebensogut auf die Formel:

$$C_{20}H_{10}O_6 . (C_2H_3O)_2;$$

Und danach kann es jetzt wohl kaum mehr einem Zweifel unterliegen, dass dieses vermeintliche Monoacetyl-Derivat reines **Diacetyloxaleïn** gewesen ist.

Erst durch Erhitzen des Oxaleïns mit Essigsäureanhydrit im geschlossenen Rohr unter erhöhtem Druck gelingt es, ein noch höher acetylirtes Product zu erhalten; Dieses, welches von Andreae für die Diacetylverbindung des Diresorcinketon's der folgenden Formel:

$$\begin{array}{l} \quad\;\; \diagup C_6H_3 - O - CO\,CH_3 \\ C = O \qquad \diagdown O \\ \quad\;\; \diagdown C_6H_3 - O - CO\,CH_3 \end{array}$$

gehalten wurde, ist der Triacetyläther des Triresorcinoxaleïn's; Und mit dieser Formel stehen die von Andreae erhaltenen Resultate in bestem Einklang:

Berechnet für $C_{20}H_{10}O_6(C_2H_3O)_3$:	Gefunden: 1.	2.
C = 65,8 %	65,4 —	65,9 %
H = 3,8 %	3,98 —	3,89 %

Die von Andreae dargestellten Bromproducte waren dagegen sicherlich keine einheitlichen, sondern Gemische von verschieden weit gebromten Producten.

Claus und Monblit studirten die Einwirkung von Wasser und von alkoholischem Ammoniak auf das Resorcin-Oxaleïn, ohne dabei einer Aufklärung über die Constitution bedeutend näher zu rücken; Die von ihnen gemachten Bromirungsversuche aber, und hauptsächlich der Nachweis der Oxalsäure in der Kalischmelze führten zu der Ueberzeugung, dass 20 Kohlenstoffatome im Molekül enthalten sein müssen, da das Vorhandensein eines ganzen, noch **beide** zusammenhängende Kohlenstoffatome enthaltenden, Oxalsäurerestes damit ausser allen Zweifel gestellt wurde.

Der Vorgang bei der Oxaleïnbildung ist sonach folgender:

Zunächst verbindet sich eins der Oxalsäuresauerstoffatome mit 2 Atomen Wasserstoff zweier Moleküle Resorcin zu Wasser, und die aus dem letzteren bleibenden Reste $C_6 H_3 (OH)_2$ treten an die Stelle des Sauerstoffatoms in den Oxalsäurerest ein; dabei bleibt aber die Reaktion nicht stehen, sondern auch das anhydrische Sauerstoffatom des Oxalsäureanhydrids nimmt an der

Reaction Theil, und zieht ein drittes Molekül Resorcin in dieselbe hinein. Dieses letztere aber würde sich a priori in zwei verschiedenen Weisen auffassen lassen, einmal so, dass aus dem dritten Resorcinmolecül **beide** Hydroxylgruppen austreten, oder dass nur **eine** Hydroxylgruppe und **ein** Wasserstoffatom austreten, und der Rest $C_6H_3(OH)$ sich zwischen das anhydrische Sauerstoffatom und den Kohlenstoff einschiebt.

In Folge der Thatsache, dass in dem Oxaleïn zwei Hydroxylgruppen verhältnissmässig leicht, die dritte dagegen schwerer durch Essigsäure veräthert werden, erscheint die Annahme einer unsymmetrischen Structur für das Oxaleïn mehr als wahrscheinlich, und in diesem Sinn hat sich denn auch Herr Prof. Claus[1]) für die, der letzteren der oben erwähnten Auffassungen entsprechende Formel:

$$C_6H_3(OH)<\begin{matrix}O\\C\\O\end{matrix}>C<\begin{matrix}C_6H_3OH\\>O\\C_6H_3OH\end{matrix}$$

entschieden. — Alle die von mir gemachten Beobachtungen lassen sich mit derselben in einfachster Weise in Einklang bringen.

1) Berl. Ber. 14, 2567.

Darstellung des Resorcin-Oxaleïn.

Was die Darstellung des Resorcin-Oxaleïns anbetrifft, so kann ich meine Erfahrungen kurz dahin zusammenfassen, dass die Ausbeute wesentlich vom Entwässern der Oxalsäure einerseits, und von einer langsamen Steigerung der Temperatur beim Erhitzen der Röhren im Schiessofen andererseits beeinflusst wird.

Die Mengenverhältnisse, gleiche Gewichtstheile Resorcin und Oxalsäure, die schon Lange zur Darstellung anwandte, wurden auch von mir beibehalten und als die besten befunden.

Durch Lösen der Reactionsmasse in Alkohol, Filtriren und Eintröpfeln in Salzsäure-haltiges Wasser wird das Oxaleïn am besten gereinigt.

Es wurden auch in verschiedenen Gewichtsverhältnissen oxalsaures Kali und Resorcin, dann saures oxalsaures Kali und Resorcin erhitzt. Zwar fand auch unter diesen Umständen Einwirkung statt, jedoch entstanden fast nur harzige Schmieren, und die Menge des durch Wasser ausgefüllten Niederschlags stand in keinem Verhältniss zur Menge der angewandten Substanz.

Bromderivate.

Zu einer gewogenen Menge des reinen Resorcin-Oxaleïn wurden nach dem Suspendiren desselben in Schwefelkohlenstoff (Essigsäure eignet sich weniger) Brom im Ueberschuss, **mehr** wie **10** Atome, durch einen Scheidetrichter hinzugetröpfelt, und das Gemenge unter dem Rückflusskühler zehn bis zwölf Stunden erhitzt. Die Einwirkung ist sehr heftig, und die Bromwasserstoff-Entwicklung die ganze Zeit bemerkbar.

Der ganze Inhalt des Kolbens wird nun in eine Schale gegossen, und durch Erwärmen auf dem Wasserbade der Schwefelkohlenstoff, und durch stärkeres Erhitzen die letzten Mengen des nicht in Reaction getretenen Broms entfernt. Es resultiren zwei Körper: ein in Alkohol leicht löslicher von hellbrauner Farbe, und ein in Alkohol schwer löslicher von dunkelbrauner Farbe.

Der in Alkohol leicht lösliche Körper, durch wiederholtes Lösen in Alkohol, Filtriren und Eintröpfeln dieser Lösung in viel Wasser rein erhalten, bildet ein zartes, hellbraunes Pulver, welches, ohne

vorher zu schmelzen bei 250° C. verkohlt, hygroskopisch ist, und erst durch Erhitzen auf 160° bis 170° C. zu constant bleibendem Gewicht gebracht werden kann.

Während das Resorcin-Oxaleïn nur in alkalischer Lösung fluorescirende Eigenschaften besitzt, hat das Bromderivat die merkwürdige Eigenschaft, schon in alkoholischer Lösung Fluorescenz zu zeigen.

Die **Analysen** wurden mit dem bei 160° C. getrockneten Präparat gemacht.

Verbrennung.

Die Substanz wurde mit chromsaurem Blei gemischt und bei vorgelegter Silberspirale verbrannt.

0,3651 gr. Substanz gaben 0,4337 gr. CO_2
= 0,1183 gr. C., entsprechend 32,4 % C.

Für die Formel eines fünffach gebromten Oxaleïns:

$C_{20} H_7 O_6 Br_5$

Berechnet:	Gefunden:
32,28 % C.	32,40 % C.

Brombestimmungen.

Die Substanz wurde in der gewöhnlichen Weise mit Kalk geglüht und die salpetersaure Lösung mit Silbernitrat gefällt.

1) 0,4410 gr. Substanz gaben 0,5539 gr. Ag Br = 0,2357 gr. Br; entsprechend 53,4 % Br.
2) 0,2856 gr. Substanz gaben 0,3587 gr. Ag Br = 0,1527 gr. Br, entsprechend 53,4 % Br.

Für die Formel: $C_{20} H_7 O_6 Br_5$

Berechnet:	Gefunden:
53,68 % Br.	1) 53,48 % Br.
	2) 53,59 % Br.

Das in Alkohol schwer lösliche Bromderivat besitzt eine dunkelbraune Farbe, kann bis 240° C. erhitzt werden, ohne zu schmelzen. Bei weiterer Steigerung der Temperatur tritt Zersetzung unter Verkohlung ein.

Brombestimmung.

Das Brom wurde durch Glühen der Substanz mit Kalk und Fällen der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung mittelst Silbernitrat bestimmt.

0,2685 gr. Substanz gaben 0,1298 gr. Br.

Für die Formel $C_{20} H_8 O_6 Br_4$

Berechnet:	Gefunden:
Br = 48,11 %	Br = 48,37 %.

Salze des Pentabrom-Resorcin-Oxaleïn.

Das Kalium- und Natriumsalz bilden dunkelbraune, metallschimmernde Massen, die trotz vieler Versuche nicht krystallisirt erhalten werden konnten. Dieselben sind in Wasser sehr leicht löslich, ebenso in verdünntem Alkohol.

Das Silbersalz, erhalten durch Versetzen einer Lösung des Pentabrom-Resorcin-Oyaleïn in verdünntem Alkohol mit Silbernitrat und Abfiltriren des erhaltenen Niederschlags, stellt ein graues Pulver dar, das in Wasser etwas löslich ist.

Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Pentabrom-Resorcin-Oxaleïn.

In eine Lösung des Bromderivats in Eisessig wurde nach und nach rauchende Salpetersäure eingetragen: So lange das Ganze kalt gehalten wird, tritt keine Reaction ein. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade erfolgt aber sogleich Umsetzung unter Austritt von Brom, und die vorher dunkelbraune Flüssigkeit wird allmälig hellgelb. Dieselbe, in viel Wasser gegossen, liess einen geringen Niederschlag fallen, der abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet wurde. Durch Schmelzen mit metallischem Natrium liess sich leicht durch die Berliner Blau-Reaction die Gegenwart Stickstoff nachweisen:

Nach dem Glühen mit chemisch reinem Aetzkalk gab die aus der geglühten Masse erhaltene salpetersaure Lösung auf Zusatz von Silbernitrat starke Brom-Reaction.

Feucht besitzt die neue Verbindung eine zarte, fleischrothe Farbe, die beim Trocknen in Braun übergeht. In Wasser ist sie in geringer Menge mit gelber Farbe löslich.

Unzweifelhaft liegt hier ein Bromnitroderivat vor, aber die Ausbeute stellte sich im Verhältniss zur angewandten Substanz so gering, dass von einer weitern Untersuchung vor der Hand Abstand genommen werden musste.

Die hellgelbe Flüssigkeit, durch Abfiltriren von dem Bromnitrokörper erhalten, wurde nun eingedampft: Dabei schieden sich Krystalle aus, welche als Oxalsäure erkannt wurden.

Beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure wird also der **weitaus grösste Theil des Bromoxaleïns** bis auf die Spuren des oben beschriebenen Bromnitrokörpers **unter Bildung von Oxalsäure und Kohlensäure zersetzt**.

Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Pentabrom-Resorcin-Oxaleïn.

Pentabrom-Resorcin-Oxaleïn wurde unter dem Rückflusskühler mit verdünnter Salpetersäure zuerst

kurze Zeit, dann länger gekocht. Selbst nach sehr langem Kochen war eine Einwirkung nicht wahrzunehmen; Auch waren nur Spuren von der Salpetersäure gelöst, denn ein Theil der Flüssigkeit, abfiltrirt und in viel Wasser gegossen, liess keinen Niederschlag fallen.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Pentabrom-Resorcin-Oxaleïn.

Zur Darstellung einer Acetylverbindung wurde das Pentabromderivat mit dem vierfachen Gewicht Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler bis auf 140° C. erhitzt und eine halbe Stunde im Sieden erhalten.

Dabei löste sich das Bromderivat leicht zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, die beim Erkalten, keine Krystalle ausschied. Der Inhalt des Kolbens wurde nun in absoluten Alkohol gegossen, der entstandene rothe Niederschlag auf's Filter gebracht und mit Weingeist ausgewaschen.

Der erhaltene Körper, bei 110° C. getrocknet, stellt ein rothes, feines Pulver dar, in Alkohol und Wasser unlöslich, löslich in Aether. Aus ätherischer Lösung durch Verdunsten des Aethers erhalten, ist der Körper mehr hellroth, fleischfarben. Schmelzpunkt 251° C. (uncorr.)

Analysen:

Verbrennung.

0,2261 gr. Substanz gaben mit Bleichromat gemischt und bei vorgelegter Silberspirale verbrannt:

0,3093 gr. CO_2 = 0,0852 gr. C, entsprechend 37,3 % C,

0,0418 gr. H_2O = 0,0046 gr. H, entsprechend 2,04 % H.

Brombestimmungen.

Das Brom wurde durch Glühen der Substanz mit Kalk und Fällen der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung mittelst Silbernitrat bestimmt.

I. 0,2092 gr. Substanz gaben 0,0956 Br.

II. 0,1956 gr. Substanz gaben 0,0889 Br.

Diese Zahlen führen zu der Zusammensetzung einer Verbindung, die sich von Pentabromoxaleïn ableitet durch Austritt von einem Atom Br und Aufnahme von einmal der Acetylgruppe: Denn für die Formel: $C_{22}H_{10}O_7Br_4 = C_{20}H_7Br_4O_6C_2H_3O$:

Berechnet:	Gefunden:
C = 37,45	C = 37,30 %
H = 1,41	H = 2,05 %.
Br = 45,25 %	1) Br = 45,70 %.
	2) Br = 45,45 %.

Fällt man die braune Lösung des Acetylderivats, wie man sie durch Erhitzen des Pentabrom-Resorcin-Oxaleïns mit Essigsäure-Anhydrid erhalten hat, anstatt mit Alkohol mit Wasser, so erhält man das Acetylderivat als zartes, hellfleischfarbenes Pulver. Dasselbe wurde in der Meinung, dass in ihm vielleicht ein höher acetylirtes Product vorliegen möchte, ebenfalls analysirt.

Verbrennung.

Die Substanz wurde mit Bleichromat gemischt und bei vorgelegter Silberspirale verbrannt.

0,2962 gr. Substanz gaben 0,4023 gr. CO_2 = 0,1006 gr. C, entsprechend 36 % C. und 0,0619 gr. H_2O = 0,0068 gr. H, entsprechend 2,3 % H.

Für die Formel: $C_{22} H_{10} O_7 Br_4$

Berechnet:	Gefunden:
C = 37,45	C = 37,03 %
H = 1,41	H = 2,32 %.

Brombestimmung.

Die Substanz wurde in der gewöhnlichen Weise mit Kalk geglüht, und die salpetersaure Lösung mit Silbernitrat gefällt.

0,3082 gr. gaben 0,1398 gr. Br.

Für die Formel: $C_{22} H_{10} O_7 Br_4$

Berechnet:	Gefunden:
Br = 45,25 %	Br = 45,36 %.

Also hat das mit Wasser gefällte Product die gleiche Zusammensetzung, wie das mit Alkohol gefällte.

Behufs Bestimmung der Acetylgruppe wurden 0,5221 gr. des Körpers mit Kalilauge verseift, dann die Lösung mit Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt und durch fractionirte Destillation mit Linnemann'schem Rohr die Essigsäure isolirt. Aus der titrimetischen Bestimmung der Essigsäure berechnet sich der Gehalt an: $C_2 H_3 O$ zu 7,41 %.

Für die Formel: $C_{22} H_{10} O_7 Br_4$

Berechnet:	Gefunden:
6,09 %	7,41 %.

Das Plus in diesem Befund ist, wie leicht constatirt werden konnte, durch Spuren von mit der Essigsäure zugleich übergegangener Schwefelsäure bedingt.

Gewichtsanalytische Bestimmung der Acetylgruppe mit Magnesia.

0,4323 gr. des Bromacetylderivates wurden mit Magnesia verseift. (Die Magnesia ward durch Fällen von schwefelsaurer Magnesia durch nicht überschüssiges Kali und sorgsames Auswaschen mit Wasser gewonnen.) Davon wurde ein Theil mit Wasser zu einer Paste angerieben, in ein Kölbchen gebracht und das Acetylderivat hinzugefügt. Sodann wurde mit wenig Wasser unter langsamen Schütteln zu einem gleichförmigen Brei vereinigt, weitere 50 C. C. Wasser zugesetzt und vier bis fünf Stunden gekocht. Die Lösung der gebildeten essigsaure Magnesia wurde abfiltrirt und der zurückbleibende Magnesiabrei gut ausgewaschen. Das gesammte Filtrat, bis auf 350 CC. ergänzt, wurde nun in zwei Theile getheilt. Einmal wurden 100 CC. abgemessen, mit Salpetersäure versetzt und salpetersaures Silber hinzugefügt: Es entstand kein Niederschlag von Bromsilber, also war das Brom beim Verseifen nicht angegriffen worden.

Die übrigen 250 CC. wurden mit Chlorammonium versetzt, und sodann Ammoniak und phosphorsaures Natron hinzugefügt: der entstandene Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia wurde nach gewöhnlicher Weise mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen, geglüht und gewogen.

In den 250 CC. waren enthalten:

$$0{,}0227\ Mg_2 P_2 O_7.$$

In den 100 CC. berechnet:

$$0{,}00908\ Mg_2 P_2 O_7.$$

In 350 CC. also:

$$0{,}03178\ Mg_2 P_2 O_7,$$

entsprechend:

$$0{,}04065\ Mg. < \begin{matrix} C_2 H_3 O_2 \\ C_2 H_3 O_2, \end{matrix}$$

entsprechend:

$$0{,}0246\ C_2 H_3 O.$$

Die in Angriff genommenen 0,4323 gr. Substanz erhielten also 0,0246 gr. $C_2 H_3 O$, entsprechend 5,69%.

Und diese Zahlen stimmen recht genau mit den von der Formel:

$C_{22} H_{11} O_7 Br_4 = C_{20} H_8 O_6 Br_4 C H_3 O$ verlangten.

Berechnet:	Gefunden:
6,08 %	5,69 %.

Da es von Interesse war, zu erfahren, wie viel Brom im Pentabromoxaleïn besonders beweglich sind, wurden 0,4943 gr. Substanz mit alkoholischer Natronlauge drei bis vier Stunden erhitzt. Der Alkohol wurde nun im Wasserbade verdampft, das Ganze mit Wasser verdünnt und im Filtrat, nach Zusatz eines Ueberschusses von Essigsäure, das ausgetretene Brom mit Silbernitrat gefällt. Um ein ganz farbloses Filtrat zu bekommen, ist es nöthig, vor dem Filtriren schon etwas Salpetersäure zuzusetzen.

Brombestimmung.

0,4943 gr. Substanz gaben 0,10720 gr. Br.

Auf zwei Atome:

Berechnet:	Gefunden:
21,5 %	21,69 %.

Um nun die bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid ausgetretene Brommenge direct zu bestimmen, wurde eine bestimmte Menge des Pentabrom-Resorcin-Oxaleïns mit Essigsäureanhydrid im Ueberschuss im zugeschmolzenen Rohr bis 200° C. erhitzt, die Capillare unter Wasser geöffnet und

der Röhreninhalt in Wasser gegossen, und einige Zeit erwärmt. Das ausgeschiedene Bromacetylderivat wurde danu abfiltrirt, das farblose klare Filtrat mit Salpetersäure versetzt, und mit salpetersaurer Silberlösung nach gewöhnlicher Weise das Brom gefällt.

Das als Acetylbromid ausgeschiedene Brom hätte müssen durch die Behandlung mit Wasser in Bromwasserstoff und Essigsäure übergehen, nach der Gleichung:

$$C_2 H_3 O Br + H_2 O = C_2 H_4 O_2 + 2 Br H.$$

Dieser Versuch gab aber bedeutend weniger Brom, als dem einen Atom Brom theoretisch entsprechen würde. Es gaben nämlich:

2,0673 gr. nur 0,07984 gr. Br =
3,86 % Br.

Ferner wurden 3,0 gr. des Pentabromderivats mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid bis zum Sieden erhitzt; die rothe Flüssigkeit wurde sodann in Alkohol gegossen und das dadurch ausgeschiedene Acetylderivat auf's Filter gebracht. Das Filtrat wurde fractionirt destillirt: Die letzten Destillationsproducte gaben mit salpetersaurem Silber die Bromreaction.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Pentabrom-Resorcin-Oxaleïn bei höherer Temperatur.

Von der Voraussetzung ausgehend, dass das Eintreten einer zweiten Acetylgruppe vielleicht bei höherer Temperatur und unter Druck von Statten gehen würde, schloss ich einen Gewichtstheil des Bromderivats mit der vierfachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid in Röhren ein und erhitzte dieselben langsam bis 200° C. Der Röhreninhalt wurde nach dem Erkalten in Wasser gegossen, der Niederschlag gut ausgewaschen und bei 120° C. getrocknet. Das so erhaltene Product hat dieselbe Farbe, wie das durch blosses Erhitzen mit Essigsäureanhydrid erhaltene Derivat.

Brombestimmung.

Die Substanz wurde mit Kalk geglüht und die salpetersaure Lösung mit Silbernitrat gefällt.

0,1219 gr. Substanz gaben 0,05536 gr. Br.

Für die Formel: $C_{20} H_8 O_6 Br_4 C_2 H_3 O$

Berechnet:	Gefunden:
Br = 45,25 %	Br = 45,40 %

Einwirkung von Essigsäure und Essigsäureanhydrid auf Pentabrom-Resorcin-Oxaleïn.

Gleiche Gewichtstheile Essigsäure und Essigsäureanhydrid wurden ebenfalls zur Einwirkung auf das Pentabromderivat benutzt. Nach zweistündigem Kochen unter dem Rückflusskühler wurde die erkaltete rothbraune Flüssigkeit in Alkohol gegossen und, wie vorher weiter verfahren. Das Product dieser Einwirkung war aber dasselbe, wie das mit Essigsäureanhydrid erhaltene.

Aethylderivat des Pentabrom-Resorcin-Oxaleïn.

Das Pentabromderivat wurde in absolutem Alkohol gelöst, mit der berechneten Menge KOH versetzt, und die berechnete Menge äthylschwefelsaures Kali hinzugefügt. Das Ganze wurde unter dem Rückflusskühler mehrere Stunden lang erhitzt. Es hatte sich alles zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit gemischt. Nach dem Erkalten schied sich schwefelsaures Kali aus. Das Ganze wurde mit viel Wasser verdünnt, der entstandene rothbraune Niederschlag abfiltrirt, mit Wasser gut ausgewaschen, und bei 100° C. getrocknet.

Dieses Aethylderivat stellt ein rothes Pulver dar, welches in Alkohol-Chloroform löslich ist.

Brombestimmung.

Die Substanz wurde mit Kalk geglüht und die salpetersaure Lösung mit Silbernitrat versetzt.

0,0847 gr. gaben 0,0436 gr. Br.

Für die Formel: $C_{20} H_6 O_6 Br_5 C_2 H_5$

Berechnet:	Gefunden:
Br = 51,85 %	Br = 51,47 %.

Benzoylverbindung des Pentabrom-Resorcin-Oxaleïn.

Ein Gewichtstheil Pentabrom-Resorcin-Oxaleïn mit der fünffachen Gewichtsmenge Benzoylchlorid unter dem Rückflusskühler bis auf 150° C. erhitzt, gibt eine sofort eintretende Reaction. Das Bromderivat wurde vorher gut getrocknet, ebenso der Rückflusskühler und während der Einwirkung mit einer Chlorcalciumröhre versehen. Nach vierstündiger Einwirkung ist die Reaktion beendet und Salzsäure-Entwicklung nicht mehr wahrzunehmen. Aus der erhaltenen dunkelbraunen, zähen Masse wurde nun durch Kochen mit Wasser das überschüssige Benzoylchlorid zersetzt: Die Umsetzung geht nach der Gleichung:

$$C_6 H_5 CO Cl + H_2 O = C_6 H_5 CO OH + H Cl$$

langsam von Statten und durch weiteres Kochen, Abgiessen und Erneuern des kochenden Wassers lässt sich die Benzoësäure fasst vollständig entfernen. Die letzten Antheile von Benzoësäure entzieht man zweckmässig mit verdünntem Alkohol und zwar so, dass man die ganze Masse in einem Porzellanmörser zerreibt, und mit verdünntem Alkohol öfters auszieht. Das Product bildet so bei 100° getrocknet ein mehr dunkelbraunes Pulver, das in Alkohol und Wasser unlöslich ist: In Aceton löst es sich leicht und scheidet sich daraus undeutlich krystallinisch aus.

Verbrennung.

Die Substanz wurde mit Bleichromat gemischt und bei vorgelegter Silberspirale verbrannt.

0,3799 gr. gaben: 0,5327 gr. CO_2 = 0,1453 gr. C, entsprechend 38,24 % C, und 0,0741 gr. H_2O. = 0,0082 gr. H, entsprechend 21 % H.

Für die Formel: $C_{20} H_6 O_6 Br_5 C_6 H_4 CO$

Berechnet:	Gefunden:
C = 38,30	C = 38,24
H = 1,29	H = 2,15 %.

Benzoylverbindung des Resorcin-Oxalein.

Resorcin-Oxalein, gut getrocknet, wurde mit dem vierfachen Gewicht Benzoylchlorid bis auf 140° C. erhitzt. Der Rückflusskühler wurde ebenfalls getrocknet und mit einer Chlorcalcium-Röhre versehen. Nach dreistündiger Einwirkung hörte die Salzsäure-Entwicklung auf. Es resultirte eine braune zähflüssige Masse in der noch ein Ueberschuss von Beozoylchlorid enthalten ist. Das letztere wurde wieder durch kochen mit Wasser zersetzt, und die gebildete Benzoësäure durch viel kochendes Wasser ausgezogen. Eine andere Portion wurde behufs Entfernung der Benzoësäure mit Wasserdämpfen behandelt, jedoch nahm so die Entfernung der Benzoësäure längere Zeit in Anspruch.

Das von der Benzoësäure befreite Product erstarrte beim Erkalten zu einer festen rothbraunen Masse. Dieselbe wurde im Porzellanmörser zerrieben, und mit verdünnten Alkohol die letzten Spuren Benzoësäure entzogen.

Das Produkt stellt ein hellrothes Pulver dar, welches in Alkohol und Äther unlöslich ist, leicht löslich in Aceton, aus dessen Lösung auf Zusatz von Alkohol in undeutlich ausgebildeten krystallinischen Massen sich ausscheidend. Schmelzpunkt 068°.

Bestimmung der Benzoylgruppe mit Magnesia.

Das Verfahren wurde ganz so inne gehalten, wie es bei der Bestimmung der Acetylgruppe durch Magnesia oben beschrieben ist. Zur Analyse verwendet wurden 0,5976 gr. des Benzoyl-Resorcin-Oxalein. Die Magnesia wurde frisch gefällt und, mit Wasser zu einer Paste angerieben: angewendet. Dauer der Einwirkung vier bis fünf Stunden. Die Lösung der gebildeten benzoësauren Magnesia wurde abfiltrirt und der zurückbleibende Magnesiabrei gut ausgewaschen. Das gesammte Filtrat wurde nun mit Chlorammonium versetzt, darauf Ammoniak und phosphorsaures Natron hinzugefügt und der entstandene Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia nach üblicher Weise ausgewaschen, geglüht und gewogen.

0,5976 gr. Substanz gaben 0,0225 gr. $Mg._2P_2O_7$;

Diese entsprechen:

$$0{,}0525 \begin{matrix} C_6H_5CO\,O \\ C_6H_5CO\,O \end{matrix} \Big\} Mg,$$

entsprechend:

$$0{,}0415\ C_6H_5CO.$$

Nach der Formel: $C_{20} H_{11} O_6 C_6 H_5 CO$ musten aber 0,5976 gr. liefern: 0,1388 gr.: Gefunden wurden aber bei diesem Versuch nur: 0,0415 gr. $C_7 M_5 O$.

Die Magnesia ist also zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Benzoylgruppe nicht geeignet.

Uebrigens wurde durch die Verbrennung die Formel des Benzoyloxaleïns festgestellt.

Die Substanz wurde mit Bleichromat gemischt und verbrannt.

2342 gr. Substanz gaben: 0,6142 CO_2
und 0,0774 H_2O.

Für die Formel: $C_{20} H_4 O_6 C_6 H_5 CO$

Berechnet:	Gefunden:
C = 71,68 %	C = 71,38 %
H = 3,51 %	H = 3,71 %